

## Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001115029	A	20010424	JP 200051137	A	20000228	200345 B

Priority Applications (No Type Date): JP 99228498 A 19990812

## Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001115029	A		7	C08L-083/04	

Abstract (Basic): JP 2001115029 A

NOVELTY - The silica-based film forming coating fluid contains an organic solvent solution containing a basic hydrolytic condensation product of a polyalkoxysilane compound. The polyalkoxysilane compound comprises a tetraalkoxysilane and an alkyltrialkoxysilane in an amount of 5-25 weight% (wt.%) with respect to silica reduced concentration.

USE - For forming silica-based films used as flattening films and interlayer insulating films used in production of semiconductor elements.

ADVANTAGE - The coating liquid has low dielectric constant.

pp; 7 DwgNo 0/1

Title Terms: COATING; FLUID; FORMING; SILICA; BASED; FILM; INSULATE; FILM; CONTAIN; ORGANIC; SOLVENT; SOLUTION; CONTAIN; BASIC; HYDROLYSIS; CONDENSATION; PRODUCT; COMPOUND; COMPRISE

Derwent Class: A26; A85; L03; U11

International Patent Class (Main): C08L-083/04

International Patent Class (Additional): C08G-077/06; C09D-183/04;

H01L-021/312; H01L-021/316

File Segment: CPI; EPI

1/5/2

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013719950

WPI Acc No: 2001-204180/200121

XRAM Acc No: C01-060766

XRPX Acc No: N01-145851

Composition for film formation for production of semiconductors, comprises a product of hydrolysis and condensation obtained by hydrolyzing and condensing organosilicon compound(s)

Patent Assignee: JSR CORP (JAPS )

Inventor: EBISAWA M; HAKAMATSUKA S; INOUE Y; KAKUTA M; NISHIKAWA M; TAMAKI K; YAMADA K

Number of Countries: 028 Number of Patents: 005

## Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 1058274	A1	20001206	EP 2000111678	A	20000531	200121 B
JP 2000345041	A	20001212	JP 99158674	A	19990604	200121
JP 2001164113	A	20010619	JP 99352862	A	19991213	200140
KR 2001049482	A	20010615	KR 200030567	A	20000603	200171
US 6376634	B1	20020423	US 2000585275	A	20000602	200232

Priority Applications (No Type Date): JP 99352862 A 19991213; JP 99158674 A 19990604

## Patent Details:

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-115029

(P 2 0 0 1 - 1 1 5 0 2 9 A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08L 83/04		C08L 83/04	4J002
C08G 77/06		C08G 77/06	4J035
C09D183/04		C09D183/04	4J038
H01L 21/312		H01L 21/312	C 5F058
21/316		21/316	G
		審査請求 未請求 請求項の数5	O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願2000-51137 (P 2000-51137)

(22) 出願日 平成12年2月28日 (2000. 2. 28)

(31) 優先権主張番号 特願平11-228498

(32) 優先日 平成11年8月12日 (1999. 8. 12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 林 英治

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 長谷川 公一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 徐 榮秀

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ系被膜形成用塗布液およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 半導体素子の製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜などとして有用な比誘電率の低いシリカ系被膜形成用塗布液及びこのものを効率よく製造する方法を得る。

【解決手段】 テトラアルコキシシランとアルキルトリアルコキシシランとからなるポリアルコキシシラン化合物の塩基性加水分解縮合生成物を、SiO<sub>2</sub>換算濃度5～25重量%の割合で含有する有機溶剤溶液からなるシリカ系被膜形成用塗布液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 テトラアルコキシシランとアルキルトリアルコキシシランとからなるポリアルコキシシラン化合物の塩基性加水分解縮合生成物を、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度 5～25 重量%の割合で含有する有機溶剤溶液からなるシリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項 2】 完全加水分解縮合物に換算した場合、テトラアルコキシシラン 5～75 重量%およびアルキルトリアルコキシシラン 25～95 重量%の割合（テトラアルコキシシランおよびアルキルトリアルコキシシランの合計 100 重量%）であることを特徴とする請求項 1 記載のシリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項 3】 テトラアルコキシシランが有するアルコキシル基の炭素数がアルキルトリアルコキシシランが有するアルコキシル基の炭素数よりも大きいことを特徴とする請求項 1 記載のシリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項 4】 塩基性触媒がアンモニア水又は有機アミンである請求項 1 記載のシリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項 5】 テトラアルコキシシランとアルキルトリアルコキシシランとからなるポリアルコキシシラン化合物を第一有機溶剤に溶解して、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度 1～5 重量%の溶液を調製し、次いでこれを塩基性触媒の存在下加水分解縮合させたのち、第二有機溶剤により置換し、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度 5～25 重量%に調整することを特徴とするシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子の製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜などとして有用な比誘電率の低いシリカ系被膜形成用塗布液及びこのものを効率よく製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子の製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜には、通常シリカ系被膜が用いられている。そして、このような用途に用いられるシリカ系被膜を形成させる方法としては、塗布法などが知られている。塗布法に用いられる SOG 材料として、比較的比誘電率の低いジメチルアルコキシシランの加水分解縮合物やメチルシルセスキオキサンのようなメチルポリシロキサンや水素シルセスキオキサンが提案されているが、このような材料では、まだ比誘電率が高く、十分に満足しうるものとはいえない。低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物（特開平 5-263045、同 5-315319）やポリアルコキシシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下縮合することにより得られた塗布液（特開平 11-340219、同 11-340220）が提案されているが、これらの方法で得られる材料はいずれも塗膜均一性が充分ではなかつ

た。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、半導体素子の製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜などとして有用な比誘電率が低く、塗膜均一性に優れたシリカ系被膜形成用塗布液、及びそれを効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、テトラアルコキシシランとアルキルトリアルコキシシランとからなるポリアルコキシシラン化合物の塩基性加水分解縮合生成物を、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度 5～25 重量%の割合で含有する有機溶剤溶液からなるシリカ系被膜形成用塗布液ならびにテトラアルコキシシランとアルキルトリアルコキシシランとからなるポリアルコキシシラン化合物を第一有機溶剤に溶解して、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度 1～5 重量%の溶液を調製し、次いでこれを塩基性触媒の存在下加水分解縮合させたのち、第二有機溶剤により置換し、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度 5～25 重量%に調整することを特徴とするシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法を提供するものである。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるポリアルコキシシラン化合物とは、ケイ素原子に結合したアルコキシル基を少なくとも 2 個有するシラン化合物のことである。本発明では、ポリアルコキシシラン化合物としてテトラアルコキシシランおよびアルキルトリアルコキシシランの 2 種を使用することが必要である。本発明においてテトラアルコキシシランとしてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラ低級アルコキシシランを挙げることができ、アルキルトリアルコキシシランとしては、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノメチルジメトキシモノエトキシシラン、モノエチルジメトキシモノエトキシシラン、好ましくはモノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシランなどのモノ低級アルキルトリ低級アルコキシシランを挙げることができる。完全加水分解縮合物に換算した場合、テトラアルコキシシラン 5～75 重量%、好ましくは 10～70 重量%、特に好ましくは 15～70 重量%およびアルキルトリアルコキシシラン 25～95 重量%、好ましくは 30～90 重量%、特に好ましくは 30～85 重量%の割合で使用する。なお、テトラアルコキシシランおよびアルキルトリアルコキシシランの合計は 100 重量%とする。また、本発明において完全加水分解縮合物とは、テトラアルコキシシランおよびアルキルトリアルコキシシランのアルコキシ基が 100%加水分解して OH 基とな

り、完全に縮合したものを示す。さらに本発明においてテトラアルコキシシランが有するアルコキシ基の炭素数がアルキルトリアルコキシシランが有するアルコキシ基の炭素数より大であることが好ましい。

【0006】本発明のシリカ系被膜形成用塗布液は、前記ポリアルコキシシラン化合物の塩基性加水分解縮合生成物を、SiO<sub>2</sub>換算濃度5～25重量%の割合で含有する有機溶剤溶液からなるものであって、以下に示す方法により、効率よく製造することができる。まず、テトラアルコキシシランとアルキルモノアルコキシシランとからなるポリアルコキシシラン化合物を第一有機溶剤に溶解して、SiO<sub>2</sub>換算濃度1～5重量%の溶液を調製する。また、この際用いられる第一有機溶剤としては、ポリアルコキシシラン化合物、水および塩基性触媒を共に溶解することができ、しかも加水分解反応及びそれに続く脱水縮合反応に支障のないものであればよく、特に制限はない。このようなものとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコール類や、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類や、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール又はそのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、モノメチルエーテルアセテート、モノエチルエーテルアセテートなどの多価アルコール類及びその誘導体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でアルコール系溶剤が好適である。

【0007】次に、該ポリアルコキシシラン化合物を、塩基性触媒の存在下に加水分解縮合させる。本発明で使用するのことができる塩基性触媒としては、アンモニア

(アンモニア水溶液を含む)、有機アミン、アルカリ性無機化合物が挙げられるが、本発明においてはアンモニアおよび有機アミンが好ましい。本発明において有機アミンとしては、アルキルアミン、アルカノールアミン、アリールアミンなどを挙げることができる。本発明で使用するのことができるアルキルアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、N、N-ジメチルアミン、N、N-ジエチルアミン、N、N-ジプロピルアミン、N、N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどの炭素数1～4のアルキル基を有する化合物、メトキシメチルアミン、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、エトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、エトキシプロピルアミン、エトキシブチルアミン、プロボキシメチルアミン、プロボキシエチルアミン、プロボキシプロピルアミン、プロボキシブチルアミン、ブトキシメチルアミン、

ブトキシエチルアミン、ブトキシプロピルアミン、ブトキシブチルアミンなどのアルコキシ基を有する化合物などを挙げることができる。アルカノールアミンとしては、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、N-メチルメタノールアミン、N-エチルメタノールアミン、N-プロピルメタノールアミン、N-ブチルメタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-プロピルプロパノールアミン、N-ブチルプロパノールアミン、N-メチルブタノールアミン、N-エチルブタノールアミン、N-プロピルブタノールアミン、N-ブチルブタノールアミン、N、N-ジメチルメタノールアミン、N、N-ジエチルメタノールアミン、N、N-ジプロピルメタノールアミン、N、N-ジブチルメタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジプロピルエタノールアミン、N、N-ジブチルエタノールアミン、N、N-ジメチルプロパノールアミン、N、N-ジエチルプロパノールアミン、N、N-ジプロピルプロパノールアミン、N、N-ジブチルプロパノールアミン、N、N-ジメチルブタノールアミン、N、N-ジエチルブタノールアミン、N、N-ジプロピルブタノールアミン、N、N-ジブチルブタノールアミン、N、N-ジメチルジメタノールアミン、N-エチルジメタノールアミン、N-プロピルジメタノールアミン、N-ブチルジメタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-メチルジプロパノールアミン、N-エチルジプロパノールアミン、N-プロピルジプロパノールアミン、N-ブチルジプロパノールアミン、N-メチルジブタノールアミン、N-エチルジブタノールアミン、N-プロピルジブタノールアミン、N-ブチルジブタノールアミン、N-(アミノメチル)メタノールアミン、N-(アミノメチル)エタノールアミン、N-(アミノメチル)プロパノールアミン、N-(アミノメチル)ブタノールアミン、N-(アミノエチル)メタノールアミン、N-(アミノエチル)エタノールアミン、N-(アミノエチル)プロパノールアミン、N-(アミノエチル)ブタノールアミン、N-(アミノプロピル)メタノールアミン、N-(アミノプロピル)エタノールアミン、N-(アミノプロピル)プロパノールアミン、N-(アミノプロピル)ブタノールアミン、N-(アミノブチル)メタノールアミン、N-(アミノブチル)エタノールアミン、N-(アミノブチル)プロパノールアミン、N-(アミノブチル)ブタノールアミンなどを挙げることができる。またアリールアミンとしてはアニリン、N-メチルアニリンなどを挙げることができる。

【0008】さらに有機アミンとしてテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラプロピルエチレンジアミン、テトラブチルエチレンジアミン、メチルアミノメチルアミン、メチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルアミノブチルアミン、エチルアミノメチルアミン、エチルアミノエチルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノブチルアミン、プロピルアミノメチルアミン、プロピルアミノエチルアミン、プロピルアミノプロピルアミン、プロピルアミノブチルアミン、ブチルアミノメチルアミン、ブチルアミノエチルアミン、ブチルアミノプロピルアミン、ブチルアミノブチルアミン、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モルホリン、メチルモルホリン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセンなど挙げることができる。

【0009】これらの塩基性触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。本発明においてアルカリ性化合物としては、アルキルアミンを用いるとシリカ系膜の基板への密着性の点からより好ましい。本発明において、アルカリ性化合物の使用量はテトラアルコキシシランおよびアルキルモノアルコキシシランの合計1モルに対して0.00001モル以上であるが、特に好ましくは0.01モル以上、特に好ましくは0.1モル以上である。

【0010】加水分解縮合反応は、第一有機溶剤中において、前記シラン化合物を水及び上記塩基性触媒と接触させることにより行われる。この際の水の量は、用いるシラン化合物中のアルコキシ基の数に応じて変わるが、通常シラン化合物1モルに対し、2.0~20モル、好ましくは4.0~10モルの範囲で選ばれる。この加水分解縮合反応は、室温下で行ったのち、1日ないし2週間程度室温で熟成させるのが好ましい。

【0011】このようにして、加水分解及び脱水縮合反応させたのち、第二有機溶剤により溶剤置換して、SiO<sub>2</sub>換算濃度の高い、すなわちSiO<sub>2</sub>換算濃度5~25重量%の本発明のシリカ系被膜形成用塗布液を調製する。この際用いられる第二有機溶剤としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

ル、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘブタノール、ヘブタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘブタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0012】エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4,2-メチルペンタンジオール-2,4,ヘキサンジオール-2,5,ヘブタンジオール-2,4,2-エチルヘキサンジオール-1,3,ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0013】これらアルコールのうち、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

【0014】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチル

エチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0015】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*-エチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-エチルアセトアミド、*N*, *N*-ジエチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドン、*N*-ホルミルモルホリン、*N*-ホルミルピペリジン、*N*-ホルミルピロリジン、*N*-アセチルモルホリン、*N*-アセチルピペリジン、*N*-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0016】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エ

チル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、*N*-メチルモルホロン、*N*-メチルピロール、*N*-エチルピロール、*N*-メチル-Δ<sup>3</sup>-ピロリン、*N*-メチルピペリジン、*N*-エチルピペリジン、*N*, *N*-ジメチルピペラジン、*N*-メチルイミダゾール、*N*-メチル-4-ピペリドン、*N*-メチル-2-ピペリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルテトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノンなどを挙げることができる。以上の有機溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。本発明において、第二の有機溶剤としては多価アルコール部分エーテル系溶媒および非プロトン系溶媒が好ましい。

【0017】このようにして調製された本発明のシリカ系被膜形成用塗布液を用い、シリカ系被膜を形成させるには、以下に示す方法を用いることができる。まず、本発明のシリカ系被膜形成用塗布液を基板上に塗布、乾燥して塗膜を形成する。この際用いる基板としては特に制限はなく、形成されるシリカ系被膜の用途に応じて適宜選択される。例えば層間絶縁膜とする場合は、シリコンウエーハ上にアルミニウムなどの金属配線層を有するものを、中間膜の場合は多層レジスト法における下層レジストを、平坦化膜とする場合はシリコンウエーハ上に金属配線層とその上にCVD法などによる層間絶縁膜を有するもの又はシリコンウエーハ上に多結晶シリコン層からなる配線層が設けられたものをそれぞれ用いることができる。

【0018】このような基板上に、該塗布液を塗布する方法としては、例えばスプレー法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法など、任意の方法を用いることができるが、半導体素子製造には、通常スピンコート法が用いられる。

【0019】このようにして、比誘電率2.5以下程度の比誘電率の低いシリカ系被膜が形成される。この被膜の厚さは、該シリカ系被膜の用途などに応じて適宜選択されるが、一般的には0.2~1.0μm程度である。

#### 【0020】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0021】慣性半径

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(屈折率、粘度、光散乱測定)法により測

定した。

試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合物を、固形分濃度が 0.25% となるように、10mM の LiBr を含むメタノールで希釈し、GPC (屈折率、粘度、光散乱測定) 用試料溶液とした。

装置：東ソー (株) 製、GPC システム モデル GPC-8020

東ソー (株) 製、カラム Alpha 5000/3000

ビスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器  
モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10mM の LiBr を含むメタノール

キャリア送液速度：1ml/min

カラム温度：40℃

#### 比誘電率

得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数 100kHz の周波数で、横河・ヒューレットパッカード (株) 製、HP16451B 電極および HP4284A プレジジョン LCR メータを用いて CV 法により当該塗膜の比誘電率を測定した。

#### 弾性率 (ヤング率)

得られた膜を、ナノインデント X-P (ナノインスツルメント社製) を用いて、連続剛性測定法により測定した。

#### 【0022】実施例 1

40% メチルアミン水溶液 27g、超純水 228g およびエタノール 570g の混合溶液中に、メチルトリメトキシシラン 13.6g (完全加水分解縮合物換算 6.7g) とテトラエトキシシラン 20.9g (完全加水分解縮合物 6g) を加えて、60℃ で 2 時間反応させたのち、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 200g を加え、その後、減圧下で全溶液量 116g となるまで濃縮し、その後、酢酸の 10% プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液 10g を添加し、固形分含有量 10% の組成物溶液を得た。得られた組成物溶液中の加水分解縮合物の慣性は 12nm であった。

#### 実施例 2

実施例 1 においてメチルトリメトキシシランの使用量を 22g に、テトラエトキシシランの使用量を 9g とした  
40 以外は実施例 1 と同様にして固形分含有量 10% の組成

物溶液を得た。得られた組成物溶液中の加水分解縮合物の慣性は 12nm であった。

#### 実施例 3

実施例 1 においてメチルトリメトキシシランの使用量を 10g に、テトラエトキシシランの使用量を 28g とした以外は実施例 1 と同様にして固形分含有量 10% の組成物溶液を得た。得られた組成物溶液中の加水分解縮合物の慣性は 12nm であった。

#### 膜の形成

10 上記実施例 1～3 で得られた組成物を、孔径 0.02μm のフィルターで濾過した後、フィルターには残留物がなく、濾過が可能であった。濾過した 8 インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中 80℃ で 5 分間、次いで窒素下 200℃ で 5 分間加熱したのち、さらに真空中で 340℃、360℃、380℃ の順でそれぞれ 30 分間ずつ加熱し、さらに真空中 425℃ で 1 時間加熱し、無色透明のシリカ系膜を形成した。得られたシリカ系膜について前述の評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 20 【0023】比較例 1

実施例 1 においてメチルトリメトキシシランの使用量を 14g とし、テトラエトキシシランの代わりにトリメトキシシラン 15.7g を使用した以外は実施例 1 と同様にして固形分含有量 10% の組成物溶液を得たところ、粒子が生成し溶液は白濁していた。

#### 比較例 2

実施例 1 においてメチルトリメトキシシランを使用せず、テトラエトキシシランの使用量を 48g とした以外は実施例 1 と同様にして固形分含有量 10% の組成物溶液を得たところ、粒子が生成し溶液は白濁していた。

#### 比較例 3

実施例 1 においてテトラエトキシシランを使用せず、メチルトリメトキシシランの使用量を 25g とした以外は実施例 1 と同様にして固形分含有量 10% の組成物溶液を得たところ、粒子が生成し溶液は白濁していた。

#### 【0024】膜の形成

比較例 1～3 で得られた組成物を、孔径 0.02μm のフィルターで濾過しようとしたところ、フィルターが目詰まりし濾過不可能であった。

#### 40 【0025】

#### 【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
比誘電率	2.3	2.1	2.0
弾性率 (G/Pa)	5.5	4.0	6.5

【発明の効果】本発明によれば、半導体素子の製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜などとして有用な

比誘電率の低い、特に比誘電率 2.5 以下程度のシリカ系被膜形成用塗布液が効率よく得られる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CP031 DF007 DJ016 EN007  
FD147 GQ05 HA01  
4J035 AA01 BA11 EA01 EB02 EB03  
LA03 LB01  
4J038 DL021 DL031 KA06 NA21  
PB09  
5F058 AC03 AF04 AH02 BA20 BD04  
BF46 BH04 BJ02